



FACOLTÀ DI FARMACIA

Chimica Fisica

II modulo

Introduzione



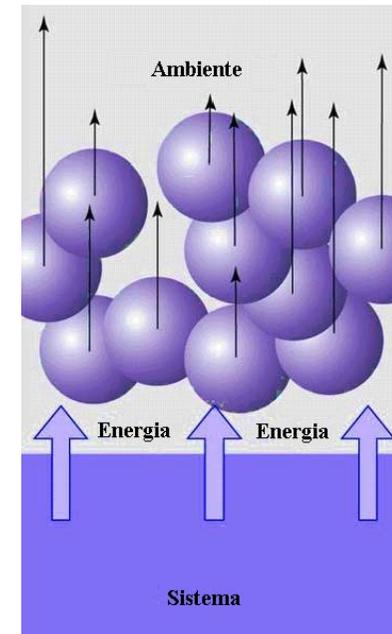
“bene, fa ancora freddo”

C. A. Mattia

# Lavoro



- Simbolo:  $w$
- Il lavoro è energia ordinata che può essere utilizzata per sollevare un peso nell'ambiente.
- Non può essere immagazzinata come lavoro.
- Esiste **solamente** durante il processo in cui viene eseguito il lavoro.



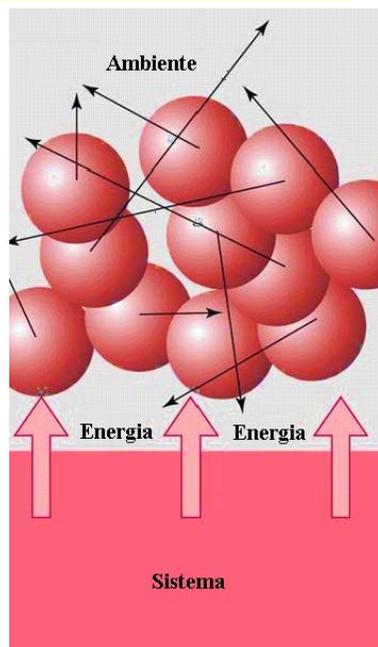
C. A. Mattia

2

# Calore



- Simbolo:  $q$
- Il calore è energia disordinata che viene trasferita tra sistema e ambiente per ristabilire l'equilibrio termico.
- Non può essere immagazzinato come calore.
- Esiste **solamente** durante il processo in cui viene scambiato.



C. A. Mattia

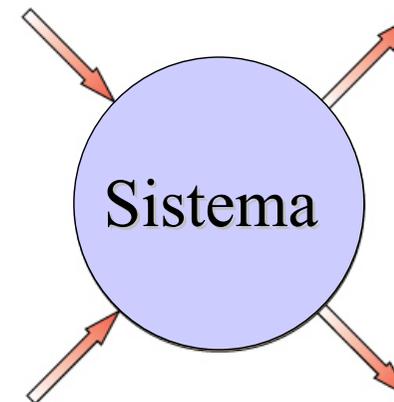
3

# Sistema e ambiente



$q$  = trasferimento di calore endotermico (in entrata)

$-q$  = trasferimento di calore esotermico (in uscita)



$w$  = trasferimento di lavoro (in entrata)

$-w$  = trasferimento di lavoro (in uscita)

C. A. Mattia

4

## Prima legge della termodinamica



- Nonostante il calore e il lavoro non siano delle funzioni di stato, sperimentalmente si osserva che la loro somma è una variazione di una funzione di stato chiamata **energia interna**.

$$\Delta U = q + w$$

C. A. Mattia

$$\Delta U = q + w$$



- Il primo principio della termodinamica racchiude più osservazioni sperimentali:
  - calore e lavoro sono equivalenti.
  - esiste una funzione di stato chiamata  $U$  che rappresenta l'**energia interna** del sistema.
  - se il sistema è isolato,  $q = w = 0$ , per cui  $\Delta U = 0$ ; l'energia si conserva.
- Si usa il simbolo  $\Delta$  per indicare la variazione di una funzione di stato. Non scriviamo  $\Delta q$  o  $\Delta w$ .

C. A. Mattia

6

## Corollario



L'intero universo è un sistema isolato.

L'energia dell'universo è costante.

C. A. Mattia

7

## Il primo principio (forma differenziale)



- Spesso è utile considerare dei cambiamenti infinitesimi su un sistema, invece di cambiamenti finiti.
- Il primo principio  $\Delta U = q + w$  in forma differenziale diventa

$$dU = dq + dw$$

e si legge il differenziale dell'energia interna è uguale al differenziale del calore più il differenziale del lavoro.

C. A. Mattia

8

## Capacità termica a volume costante



$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Derivata parziale dell'energia interna rispetto alla temperatura a volume costante.

$C_V$  : Capacità termica a volume costante

$$C_{V,m}$$

Capacità termica **molare** a volume costante

- Grande  $C_V \Rightarrow$  piccolo aumento di T per tanto calore scambiato.

## Entalpia



- L'entalpia si definisce come

$$H = U + pV$$

- L'entalpia è una **funzione di stato** in quanto somma di funzioni di stato.
- Una volta era chiamata contenuto di calore.
- $\Delta H = H_f - H_i$
- **Calcolando la variazione infinitesima**

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

## Seconda legge della termodinamica



- Kelvin-Plank
  - Nessun processo può, come **solo** risultato, prendere calore da un serbatoio e convertirlo **completamente** in lavoro.
- Clausius
  - È **impossibile** un trasferimento spontaneo di calore da un corpo freddo ad uno caldo.

**Sono affermazioni di impossibilità**

## Seconda legge della termodinamica



- È una **legge** probabilistica.
  - È molto **improbabile** che tutte le molecole d'aria vadano nello stesso istante nell'angolo della stanza, e io muoia soffocato.
- **Richiede un'analisi del concetto di probabilità di una distribuzione di materia e energia, e una grandezza per misurarla quantitativamente:**

# ENTROPIA

$$dS = dq_{rev}/T$$



L'entropia di un sistema isolato durante un processo spontaneo aumenta.

$$\Delta S_{tot} > 0$$



- L'entropia (S) è una funzione di stato.
- $DStot = DSSis + DSamb.$
- Se  $DStot$  è positivo il processo è spontaneo.
- Se  $DStot$  è negativo, il processo è spontaneo nella direzione opposta.

In un processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta sempre

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

Integrale definito di f(x) in dx fra (gli estremi di integrazione) a e b.

$$\int_a^b f(x) dx$$

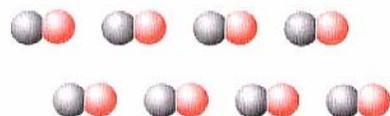


$$S_0 = k \ln W$$

$$R = k N_A$$

**W = MOLTEPLICITÀ**

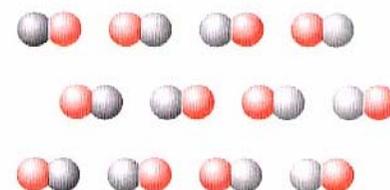
Disposizione perfetta (ordinata) di molecole di monossido di carbonio in un cristallo.



$$W = 1$$

$$S_0 = 0$$

Disposizione imperfetta (disordinata).

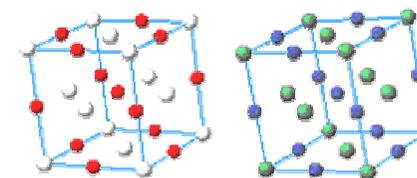


$$W > 1$$

$$S_0 > 0$$



- Per  $T = 0$ , tutto il moto termico si è smorzato, e in cristallo perfetto gli atomi o gli ioni formano un reticolo regolare ed uniforme.
- Vi è un solo modo per ottenere questo arrangiamento
- $S_0 = k \ln(W) = k \ln(1) = 0$



## III legge della termodinamica



l'entropia di un cristallo perfetto a 0 K è 0.



A differenza delle entalpie, le entropie hanno una scala assoluta, grazie alla terza legge.

## Energia di Gibbs



- $dH - T dS \leq 0$ 
  - Se  $S = \text{costante}$ ,  $H$  viene minimizzato
  - Se  $H = \text{costante}$ ,  $S$  viene massimizzato
- Introduciamo la funzione

$$G = H - TS$$

- $G$  = energia di Gibbs (energia libera)
- A temperatura costante

$$dG = dH - T dS - \cancel{S dT} = dH - T dS$$

## Energia di Gibbs



- Se il sistema cambia a  $T$  e  $p$  costanti,

$$dG_{p,T} = dH - T dS \leq 0$$

- All'equilibrio  $dG_{p,T} = 0$
- Per una variazione finita, a  $T$  e  $p$  costanti

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \Delta S$$

- Se il processo è spontaneo

$$\Delta G < 0$$

- All'equilibrio

$$\Delta G = 0$$

## Energia di Gibbs e universo



Se  $p$  e  $T$  sono costanti

$$\Delta G < 0 \iff \Delta S_{\text{universo}} > 0$$

Se  $p$  e  $T$  **non** sono costanti,  $G$  è ugualmente definita, ma  $\Delta G$  **non** rappresenta più la variazione di entropia dell'universo.

## Energia di Helmholtz



- A volume costante:  $dq = dU$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad dU - TdS \leq 0$$

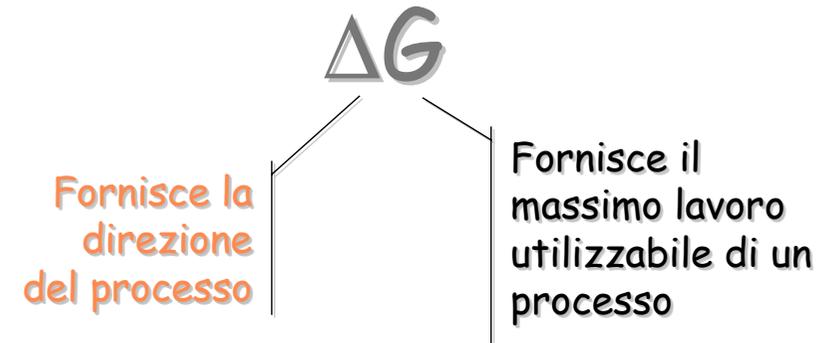
- Introduciamo la funzione di Helmholtz

$$A = U - TS$$

- A temperatura costante

$$dA = dU - T dS - S dT = dU - T dS$$

## Importanza di $\Delta G$



## Energia di Gibbs e spontaneità



Poichè  $G = H - TS$

La variazione finita di  $G$  è  $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

A Temperatura e pressione costante

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- $\Delta G < 0$  - processo spontaneo
- $\Delta G > 0$  - processo non spontaneo (spontaneo nella direzione opposta)
- $\Delta G = 0$  - sistema in equilibrio

## Contributi al $\Delta G$

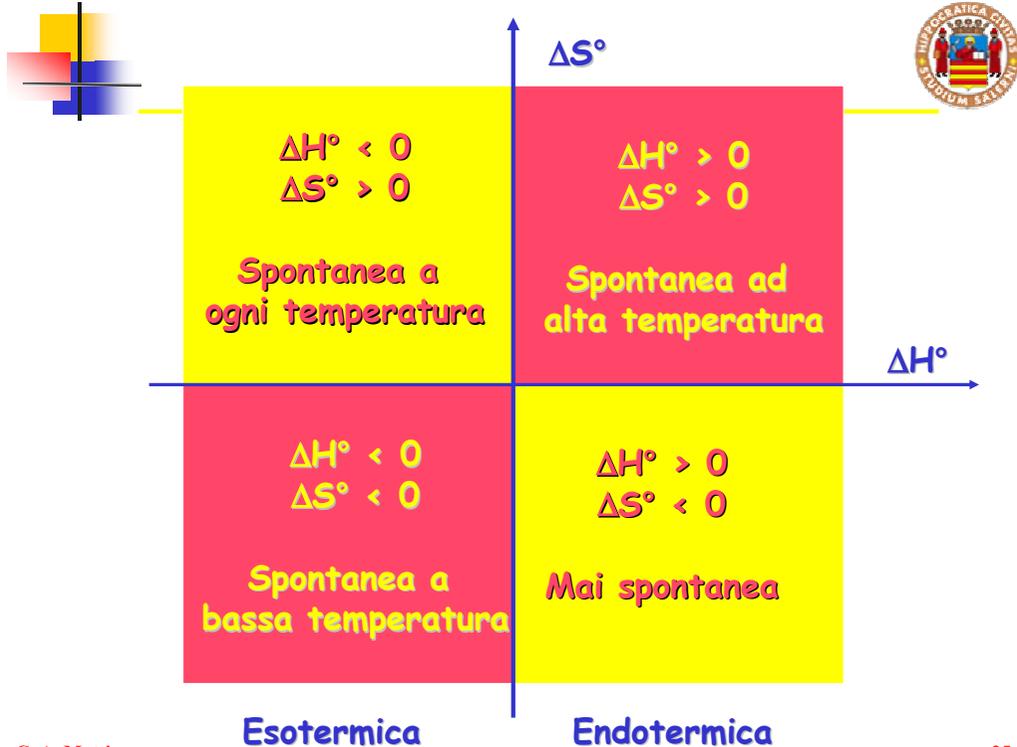


- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .
- Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs:

- Entropico ( $\Delta S$ )
- Entalpico ( $\Delta H$ )

$\Delta H$   $\Delta S$   $\Delta G$

-	+	-	Processo spontaneo per ogni T
-	-	?	Processo spontaneo a basse T
+	+	?	Processo spontaneo ad alte T
+	-	+	Processo mai spontaneo per qualsiasi T



## Energia di Gibbs standard di formazione

- Il  $\Delta_r G^\circ$  si può esprimere in funzione delle energie di Gibbs di formazione.

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta_f G^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta_f G^\circ(\text{reagenti})$$

$\Delta_f G^\circ$  è l'energia di Gibbs standard per la formazione di un composto a partire dagli elementi nei loro stati standard.

## Il potenziale chimico

- Il potenziale chimico è 
$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

- Per una sostanza pura

$$\mu = G_m$$

- Per un gas ideale

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

## Equilibrio $A \rightleftharpoons B$

- Consideriamo la reazione  $A \rightleftharpoons B$ .
- Supponiamo che una quantità infinitesima  $d\xi$  di  $A$  si trasformi in  $B$ .
- Allora
  - $dn_A = -d\xi$  (negativo perché si consuma)
  - $dn_B = d\xi$  (positivo perché si crea)
- $\xi$  è il grado di avanzamento della reazione (e si misura ovviamente in moli)



- Calcoliamo ora la variazione infinitesima di energia di Gibbs, tenendo conto che ora  $G$  è anche funzione della composizione

$$dG(T, p, n_A, n_B) =$$

~~$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right) dn_B$$~~

$\downarrow$                        $\downarrow$   
 $\mu_A$                        $\mu_B$

$p$  e  $T$  costanti



- Per la reazione  $A \rightleftharpoons B$ ,

$$\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mu_B = \mu_A$$

- Tenendo conto che il potenziale chimico dipende dalla composizione, dalla pressione e dalla temperatura, possiamo calcolare la composizione all'equilibrio.
- $\Delta_r G > 0$  reazione endoergonica.
- $\Delta_r G < 0$  reazione esoergonica.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K) \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

## Reazioni generiche



- Per un sistema reale o un componente di una soluzione, definiamo l'**attività**  $a$  (l'effettiva concentrazione termodinamica che tiene conto del comportamento reale) con la relazione

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

- In generale l'attività sarà legata alla concentrazione dalla relazione

$$a_i = \gamma_i [i]$$

$\gamma$  è il coefficiente di attività.

## Costante d'equilibrio



Per una generica reazione



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

La costante è collegata alla  $K_c$  dalla relazione

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_c \cdot K_\gamma$$

## Definizione velocità di reazione

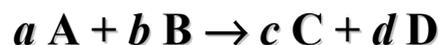


$$v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$



$$v = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

In generale:



$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

C. A. Ma

33

## Legge cinetica



$$v = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n [\text{C}]^p [\text{D}]^q$$

costante di velocità

ordine di reazione  
(empirico)

$$m + n + p + q = \text{ordine totale di reazione}$$

Per molte reazioni la velocità non dipende dalla concentrazione dei prodotti.

C. A. Mattia

34

## Legge empirica



sembrerebbe ragionevole che:

velocità di reazione  $\propto$  probabilità che i reagenti s'incontrino



perché la legge cinetica non è così?



C. A. Mattia

35

## Meccanismo



$$v = k_{\text{osservata}} [\text{NO}_2][\text{F}_2]$$

Questa reazione (come la maggior parte) avviene attraverso una sequenza di reazioni elementari. Un'ipotesi di stadi elementari prende il nome di meccanismo.



se  $k_1 \ll k_2$  allora  $k_{\text{osservata}} \approx k_1$

C. A. Mattia

36

## Equilibrio chimico



all'equilibrio  $v_{\text{diretta}} = v_{\text{inversa}}$

$$\frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = \frac{k_{\text{diretta}}}{k_{\text{inversa}}} = K$$

## Effetto della temperatura



Energia di attivazione

$$-\frac{E_a}{RT}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fattore preesponenziale

Orientazione  
Massa ridotta delle specie  
Distanza dei nuclei  
ecc ecc ...

## Reazioni elementari



- Per un singolo stadio di una reazione (reazione elementare) la velocità della reazione dipende solo dalla concentrazione dei reagenti elevati al loro coefficiente stechiometrico che prende il nome di **molecolarità**.
- La dipendenza dalla temperatura è descritta, in prima approssimazione, dalla legge di Arrhenius.
- In ogni caso la velocità aumenta sempre all'aumentare della temperatura.
- L'insieme delle reazioni elementari formano il meccanismo.

## Legge di distribuzione di Boltzmann



$k \equiv$  costante di Boltzmann ( $R/N_A$ )

$\eta_i \equiv$  numero particelle stato  $i$ esimo

$\eta_0 \equiv$  numero particelle stato fondamentale

$$\eta_i = \eta_0 e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

$$\text{Probabilità } P_i = \frac{\eta_i}{N} = e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} / \sum e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}$$

$$\text{Funzione di ripartizione } z = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

# Funzione di ripartizione



$$z = \sum_{\text{stati}} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad z = \sum_{\text{livelli}} \omega_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \quad Z = \sum_{\substack{\text{livelli} \\ \text{система}}} W_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Per un sistema AB formato dalle due particelle A e B, se  $\epsilon_{AB} = \epsilon_A + \epsilon_B$  (particelle indipendenti), si avrà:

$$Z_{AB} = z_A z_B$$

In generale per particelle indipendenti

$$Z = \prod z_i$$

e per N particelle uguali

$$Z = z^N$$

Se le particelle sono indistinguibili

$$Z \approx z^N / N!$$

# Funzioni termodinamiche



$$-kT \ln Z \equiv A$$

$$kT (\ln Z / dT)_V + k \ln Z \equiv S$$

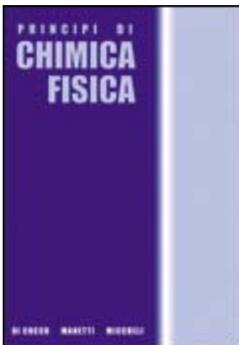
$$kT (\ln Z / dV)_T \equiv p$$

$$kT^2 (\ln Z / dT)_V \equiv U$$

# Testi consigliati



## Principi di Chimica Fisica



Autore: **Di Cocco - Manetti - Micchelli**

Edizione: **I / 2002**

N. pagine: **200 BN**

Prezzo: euro **14,00**

"A cura di: **Maria Enrica Di Cocco Cesare Manetti Alfredo Miccheli** Università degli Studi di Roma "La Sapienza""

EdiSES Napoli

# Testi consigliati



## ATKINS Peter

### ELEMENTI DI CHIMICA FISICA

Seconda edizione p.464 Euro 46,50

Trad. di C. Galli, 349 i., 1999

Zanichelli editore Bologna



CHANG Raymond

### **CHIMICA FISICA**

Volume 1, p.480 Euro 48,00

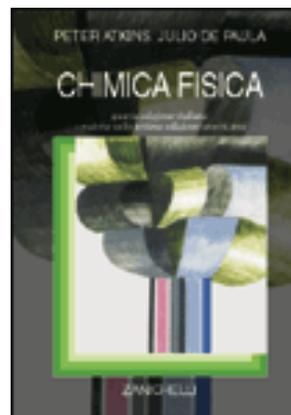
Volume 2, p.384 Euro 42,00

Trad. di G. Castronuovo, 513 ill., 2003

Zanichelli editore Bologna



ATKINS Peter William  
DE PAULA Julio



### **CHIMICA FISICA**

**Quarta edizione italiana  
condotta sulla settima edizione  
americana**

volume unico p.1136 Euro 97,00

Trad. di M. Guardo, 1070 i., 2004,

Zanichelli editore Bologna